This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Lubricant additives.

Patent number:

EP0166696

Publication date:

1986-01-02

Inventor:

FRIEDRICH HANS-HELMUT; WIRTH HERMANN O DR

Applicant:

CIBA GEIGY AG (CH)

Classification:

- international:

C10M135/20; C07C149/18; C07C149/20; C07C149/267;

C07C149/26; C07C149/42; C07C149/23; C07D303/34;

C07D293/10; C07D293/04; C07C149/273

european:

C10M135/28, C10M137/10B, C07C149/18, C07C149/20,

C07C149/26, C07C149/267, C07C149/273,

C07D303/34, C10M135/24, C10M135/26, C10M135/32,

C07D207/26B2, C07D213/70B, C07D215/36, C07D277/36, C07D277/74, C07D285/12D4

Application number: EP19850810292 19850624

Priority number(s): CH19850002047 19850514; CH19840003148 19840629

Also published as:



JP61031494 (A) EP0166696 (A3)

EP0166696 (B1)

Cited documents:



EP0001217 US4246127 DE2730414

Abstract of EP0166696

1. A composition containing a lubricant or a hydraulic fluid and at least one compound of the formula I see diagramm: EP0166696,P26,F1 in which R can be a radical of the form see diagramm: EP0166696,P26,F2 where R**1, R**2 and R**3 independently of one another are each C1 -C18 alkyl and together contain no more than 22 C atoms, and R**2 and R**3 are in addition hydrogen, or in which R is C5 -C6 cycloalkyl, phenyl or naphthyl unsubstituted or substituted by C1 -C4 alkyl, or is benzyl, furyl, thienyl, morpholinyl, imidazolyl, thiazolyl, oxazolyl, imidazolinyl, thiazolinyl, oxazoliuyl, benzimidazolinyl, benzithiazolinyl or benzoxazolinyl, and in which R**4 is phenyl unsubstituted or substituted by -NH2, or is C1 -C16 -alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl, -NH2, 2-oxopyrrolidino, cyano, perfluoro-C1 -C8 alkyl or one or two OH groups, and which can be interrupted by -O- or -S-, or is C5 -C6 cycloalkyl, or R**4 is -(CH2)m -S-CH2 -CH(OH)-CH2 -S-(C1 -C16 alkyl), m being zero to 6, or R**4 is -(CH2)n -C(O)-O-R**5 where n is 1 or 2, and R**5 is hydrogen, C1 -C16 alkyl or an alkali metal, or in which R**4 is -CH[-CO-OR**5] [-CH2 -CO-OR**5] where R**5 has the meaning given above, or in which R**4 is -(CH2)r -C(O)-OH9H2 N-(C8 -C16 alkyl) or -(CH2)r -C(O)-OH9N-(CH2 -CH2 -OH)3, r being 1 or 2, or is -P (X)-[O-R**6]2 , where X can be O or S, and R**6 is C1 -C16 alkyl, phenyl or tolyl, or in which R**4 is alpha- or beta-naphthyl, benzothiazolyl, benzimidazolyl, benzoxazolyl, thiazolyl, triazolyl, tetrazolyl, pyridyl, quinolyl, imidazolyl, imidazolinyl, oxazolinyl, -SO2 -O-(alkali metal), -C6 H4 -C(O)-O-(alkali metal), 2-oxo-4-hydroxy-3penten-3-yl or -(CH2)s -R**7, where s is 1 to 4, and R**7 is benzoxazolyl, benzimidazolyl,

or ignigefyrnefner ogen kannt Schar CyCL Cyclanhad fill Gal HOLES - DIC - CHON-CH, -5-

AGAIL THE ENGINE LINES & HE, MOST P ton, top- o m

n glace I oder I und M' Menserabet, C. C. U. Whe Longlett of 1000 mess M'

TORLEGIO - CHINA

(C, C), vital) com (CH,), C(0) - 34-34+CH, +CH, +CH, +CH)

Titri glacht der Zoder 1910 (O-IT) (Sarmath votel er Ooder State zum undfill CuCu-vient, Perent core in da oder vonn ihr und mit CuCu-vient, Perent core in da oder vonn ihr under jehendig Gereffinanstyl ihre respiration ihrende in Deutschaft in da oder vonn ihr und deutschaft in de

ME, widos o gluban 3 hai 4 las and R° Recusan horp; (benyimng-4259); (benyimasa)si, Triambing; sautasa nyiyote Orasa s nyi dandadi, color ancis R°

(CH, LCG-MATIKE

TOURDING IN ICH, E

benzothiazolyl, thiazolinyl, imidazolinyl or oxazolinyl, or in which R**4 is -(CH2)t -CO-N-(R**8) (R**9), in which t is 1 or 2, and R**8 is C1-C16 alkyl which can be substituted by -OH, or is phenyl, 3-hydroxyphenyl or alpha-naphthyl, and R**9 is hydrogen or R**8, or in which R**4 is -CH2 -CH(OH)-CH2 -S-R**10, where R**10 is hydrogen or C1 -C16-alkyl, or in which R**4 is a radical -R**11-S-CH2 -CH(OH)-CH2 -S-R where R has the meaning given above, and R**11 is a radical -(CH2)2 -O-(CH2)2 -, o- or m-phenylene, thiadiazol-2,5-ylene or -(CH2)u -, u being zero to 8, or a radical of the formulas see diagramm: EP0166696,P27,F3

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

1 Veröffentlichungsnummer:

0 166 696

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85810292.4

Anmeldetag: 24.06.85

(a) Int. Cl.4: C 10 M 135/20, C 07 C 149/18. C 07 C 149/20, C 07 C 149/267, C 07 C 149/26, C 07 C 149/42,

C 07 C 149/23, C 07 D 303/34, C 07 D 293/10, C 07 D 293/04,

C 07 C 149/273

@ Priorität: 29.06.84 CH 3148/84 14.05.85 CH 2047/85 Armeider: CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Base! (CH)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.01.86 Patentblatt 86/1

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT

Erfinder: Wirth, Hermann O., Dr., Lessingstrasse 24, D-6140 Bensheim 3 (DE) Erfinder: Friedrich, Hans-Helmut, Am Rauhenstein 8, D-6147 Lautertal 2 (DE)

Zusätze für Schmierstoffe.

S Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formel I

worin R ein Radikal der Form

sein kann, wobei R1, R2 und R3 unabhängig voneinander C,-C₁₂-Alkyl sind und zusammen nicht mehr als 22 C-Atome besitzen und R³ und R³ ausserdem Wasserstoff sind, oder worin R C_s-C_s-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Benzyl, Furyl, Thienyl, Morpholinyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Imidazolinyl, Thiazolinyl, Oxazolinyl, Benzimidazolinyl, Benzthiazolinyi, Benzoxazolinyi ist, und worin R4 unsubstitulertes oder durch -NH, substituertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, - NH, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro-C,-C,-Alkyl oder eine oder zwei OH-Gruppen substitulertes C₁-C₁₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch = 0 = oder

-S- unterbrochen sein kann, oder Ca-Ca-Cycloalkyl ist oder R4

(C₄-C₄₆-Alkyl) mit m gleich 0 bis 6 ist, oder R⁴

ist, wobei n gleich 1 oder 2 und R5 Wasserstoff, C1-C10-Alkyl oder Alkalimetall 1st, oder worin R4

bedeutet, wobei Rª die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R4

(Ca-Ca-Alkyl) oder

mit r gleich 1 oder 2 oder $-P(X) + O - R^6 J_2 darstellt$, wobei X = O oder S sein kann, und Re C,-C,-Alkyi, Phenyl oder Tolyi ist, oder worin R4 α- oder β-Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, $-SO_3 - O - (Alkalimetall)$, $-C_6H_4 - C(O) - O - (Al$ kalimetall), 2-Oxo-4-hydroxy-3-penten-3-yl oder +CH2+R7

ACTORUM AG

ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und Rf Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worln Rf

bedeutet, worin t gleich 1 oder 2 ist und R° C,-C,e-Alkyl, das gegebenenfalls durch — OH substitulert sein kann, Phenyl, 3-Hydroxyphenyl oder α -Naphthyl und R° Wasserstoff oder R° ist, oder worin R° — CH_a — CH(OH) — CH_a — S — R° ist, wobei R° Wasserstoff oder C,-C,e-Alkyl ist, oder worin R° einen Rest — R° — S — CH_a — CH(OH) — CH_a — S — R darstellt, wobei R die oben gegebene Bedeutung hat und R° ein Radikal

o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder $\{CH_2\}_0$ mit u gleich 0 bis 8 ist oder ein Radikal der Formeln

darsteilt, finden Verwendung als Additive in Schmierstoffen bzw. Schmiersystemen. Ausserdem werden einige neue Verbindungen, die unter die allgemeine Formel I fallen, beansprucht.

3NSDOCID: <EP__0166696A2_I_>

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-14990/1+2/CGM 293

Zusätze für Schmierstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten, enthaltend thioäthergruppenhaltige Verbindungen, die Verwendung dieser Verbindungen als Additive und thioäthergruppenhaltige Verbindungen.

Aus der US-PS 4 246 127 sind Mercaptane, Thioäther, Di- und Polysulfide und deren Einsatz als Schmierstoffzusätze bekannt.

Schmierstoffen werden im allgemeinen verschiedene Zusatzstoffe zur Verbesserung ihrer Gebrauchseigenschaften beigegeben. Da Schmierstoffe zur Uebertragung grösserer Kräfte ein hohes Lasttragevermögen benötigen, werden diesen sogenannte Hochdruck- und Antiverschleiss-Additive zugesetzt, wodurch die sonst auftretenden Verschleisserscheinungen stark erniedrigt werden. Wenn andererseits z.B. Sauerstoff und Feuchtigkeit gleichzeitig auf eine Metalloberfläche einwirken, kann Korrosion auftreten, weshalb Korrosionsinhibitoren mit dem Ziel zugegeben werden, den Zutritt solcher Stoffe zur Metalloberfläche zu verhindern. Die beispielsweise bei erhöhter Temperatur verstärkt durch Luftsauerstoff eintretenden Oxidationsreaktionen in einem Schmierstoff können durch Zugabe von Antioxidantien unterbunden werden. Es ist bekannt, dass bestimmte Stoffe als Additive für Schmierstoffe eine Anzahl derartiger Eigenschaften in sich vereinigen können; sie werden als sogenannte Vielzweck-Additive bezeichnet. Solche Stoffe sind natürlich aus ökonomischen und praktischen Gründen sehr gefragt.

Die Verbindungen dieser Erfindung vereinigen einige dieser Eigenschaften. Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel I

 R^3 unabhängig voneinander $C_1^{-C}_{1}^{2}_{18}^{-Alkyl}$ sind und zusammen nicht mehr als 22 C-Atome besitzen und R^2 und R^3 ausserdem Wasserstoff sind, oder worin R C5-C6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C1-C4-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Benzyl, Furyl, Thienyl, Morpholinyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Imidazolinyl, Thiazolinyl, Oxazolinyl, Benzimidazolinyl, Benzthiazolinyl, Benzoxazolinyl ist, und worin R4 unsubstituiertes oder durch -NH2 substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, -NH2, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro-C1-C8-Alkyl oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C1-C16-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O- oder -S- unterbrochen sein kann, oder C₅-C₆-Cycloalkyl ist oder R⁴ -(CH₂)-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S- $(C_1-C_{16}-Alky1)$ mit m gleich 0 bis 6 ist, oder $R^4-(CH_2)-C(0)-O-R^5$ ist, wobei n gleich 1 oder 2 und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl oder Alkali-metall ist, oder worin R⁴ -CH[-CO-OR⁵][-CH₂-CO-OR⁵] bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R⁴ -(CH₂)-C(0)-OH·H₂N- $(C_8-C_{16}-Alkyl)$ oder $-(CH_2)-C(0)-OH\cdot N(CH_2-CH_2-OH)_3$ mit r gleich 1 oder 2 oder -P(X)-{0-R⁶]₂ darstellt, wobei X = 0 oder S sein kann, und R⁶ $C_1-C_{16}-Alkyl$, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R^4 α - oder β -Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, $-SO_2$ -O-(Alkalimetall), $-C_6H_4$ -C(0)-O-(Alkalimetall), 2-Oxo-4-hydroxy-3-penten-3-yl oder (CH₂)-R⁷ ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und R' Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin $R^4 - (CH_2)_{+} CO - N(R^8)(R^9)$ bedeutet, worin t gleich

ENSDOCID: <EP__0166896A2_I_>

1 oder 2 ist und R^8 C_1 - C_{16} -Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl, Hydroxyphenyl oder α -Naphthyl und R^9 Wasserstoff oder R^8 ist, oder worin R^4 - CH_2 -CH(OH)- CH_2 -S- R^{10} ist, wobei R^{10} Wasserstoff oder C_1 - C_{16} -Alkyl ist, oder worin R^4 einen Rest - R^{11} -S- CH_2 -CH(OH)- CH_2 -S-R darstellt, wobei R die oben gegebene Bedeutung hat und R^{11} ein Radikal - (CH_2)

darstellt.

Stellt R ein Radikal der Form R¹-C- dar, so kann es sich um R¹-CH₂-,

R¹ R³ | 2

CH- oder um R¹-C- handeln, wobei R¹, R² und R³

jeweils C₁-C₁₈-Alkyl sind. Bei C₁-C₁₈-Alkyl handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Substituenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl. Bevorzugt ist

 R^3 R^1-C- , worin R^1 , R^2 und R^3 zusammen mit dem C-Atom, an das sie R^2

gebunden sind, $C_4^{-C_{20}}$ -Alkyl bilden, wobei keiner dieser Substituenten \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 Wasserstoff sein darf; besonders bevorzugt ist hier nun $C_4^{-C_{14}}$ -Alkyl, insbesondere ist tert.-Butyl, tert.-Nonyl (ex Phillips Petroleum) oder tert.-Dodecyl bevorzugt, wobei z.B. unter tert.-Dodecyl solch ein Rest verstanden werden soll, wie er für tertiäres Dodecylmercaptan in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Seite 181-182, Verlag Chemie, Weinheim" beschrieben ist.

Stellt R C_5 - C_6 -Cycloalkyl dar, so handelt es sich um Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Stellt R durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl dar, so können Phenyl oder Naphthyl ein- bis dreifach, bevorzugt jedoch einfach, substituiert sein; bei C₁-C₄-Alkyl handelt es sich um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl.

Ist R⁴ C₁-C₁₆-Alkyl oder liegt in den Substituenten für R⁴, wie bei -(CH₂) -S-CH₂-CH(OH)-S-(C₁-C₁₆-Alkyl), -(CH₂) -C(O)-O-(C₁-C₁₆-Alkyl), -P(X)-{to-R⁶}₂ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-(C₁-C₁₆-Alkyl), oder R⁵, R⁸ oder R¹⁰ ein C₁-C₁₆-Alkylrest vor, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylradikale, wie beispiels-weise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl oder Hexadecyl, bevorzugt sind Isopropyl, tert.-Butyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, tert.-Nonyl, tert.-Dodecyl oder tert.-Tridecyl. Dabei wird unter Isooctyl ein Rest verstanden, der sich vom Isooctylalkohol ableitet, und eine Mischung verschieden verzweigter Octylreste ist; für tert.-Nonyl sowie für tert.-Dodecyl sind die oben bereits gegebenen Definitionen anzuwenden.

Liegt für R⁴ $-(CH_2)_r$ C(0)-OH· H_2 N- $(C_8$ - C_{16} -Alkyl) vor, so handelt es sich darin bei C_8 - C_{16} -Alkyl um geradkettige oder verzweigte Substituenten, wie beispielsweise Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl oder Hexadecyl, bevorzugt um tert.-Tridecyl. Als Amin kommt ferner in Frage N- $(CH_2$ -OH)₃.

Ist R^4 durch Phenyl substituiertes $C_1 - C_{16}$ -Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um durch Phenyl substituiertes $C_1 - C_4$ -Alkyl, wobei das Phenyl endständig ist, besonders bevorzugt um Benzyl.

Ist R⁴ durch ein oder zwei OH-Gruppen substituiertes ${\rm C_1^{-C}_{16}^{-Alkyl}}$, so handelt es sich bevorzugt um -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₂-OH oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-OH.

Ist R^4 durch $-NH_2$ substituiertes $C_1-C_{16}-Alkyl$, so handelt es sich bevorzugt um $-CH_2-CH_2-NH_2$.

Ist R^5 Alkalimetall oder tritt letzteres in $-SO_2^-O^-$ (Alkalimetall) oder $-C_6^H_4^-CO^-O^-$ (Alkalimetall) auf, so handelt es sich bevorzugt um Natrium oder Kalium.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel II

worin R^{1} , R^{2} und R^{3} zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind,

 C_4-C_{20} -Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sein darf, und worin R unsubstituiertes oder durch -NH, substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, -NH, 2-0xopyrrolidino, Cyano, Perfluoro-C1-C8-Alkyl, oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C1-C16-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O- oder -S- unterbrochen sein kann, oder C₅-C₆-Cycloalkyl ist oder R⁴ $-(CH_2)$ S- CH_2 - CH_2 CH(OH)- CH_2 -S- $(C_1$ - C_{16} -Alkyl) mit m gleich O bis 6 oder $-(CH_2)$ -C(0)-O- R^5 ist, wobein gleich 1 oder 2 und R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{16} -Alkyl oder Alkalimetall ist, oder worin R⁴ -CH[-CO-OR⁵][-CH₂-CO-OR⁵] bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R⁴ $-(CH_2)_{r}^{-}C(0)-OH_2N-(C_8-C_{16}-Alkyl)$ oder $(CH_2)_{r}^{-}C(0)-OH_2N-(CH_2-CH_2-OH)$ mit r gleich 1 oder 2, oder $-P(X) = \{0-R^6\}_2$ darstellt, wobei X = 0 oder = S sein kann und R⁶ C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R⁴ α- oder β-Naphthyl, Benztiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, -SO2-O-(Alkalimetall), C₆H₄-C(0)-0-(Alkalimetall), 2-0xo-4-hydroxy-3-penten-3-y1, -C₆H₄-C(0)-O-(Alkalimetall), 2-Oxo-4-hydroxy-3-penten-3-yl, -(CH₂)-R⁷ ist, wobei s gleich, 1 bis 4 ist und R⁷ Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin $R^4 - (CH_2) + CO - N(R^8)(R^9)$ bedeutet, wobei t gleich 1 oder 2 ist und R⁸ C₁-C₁₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl, 3-Hydroxyphenyl oder α-Napthyl und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R⁴ $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-R^{10}$ ist, wobei R^{10} Wasserstoff oder $C_1-C_{16}-A1ky1$ ist, oder worin R einen Rest $-R^{11}$ -S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die

oben gegebene Bedeutung haben und R¹¹ein Radikal

—(CH₂)-20—(CH₂)-20—(CH₂)-2, o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder

—(CH₂)-u mit u gleich 0 bis 8, bevorzugt 2, ist oder ein Radikal der

Formeln

darstellt.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel II, worin R¹, R² und R³ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C₄-C₂₀-Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R¹, R² und R³ Wasserstoff sein darf, und worin R⁴ unsubstituiertes oder durch -NH2 substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, -NH2, 2-Oxopyrrolidino, Cyano oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₃-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O- oder -Sunterbrochen sein kann, ist oder worin R⁴ -(CH₂)mS-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-(C₁-C₁₆)-Alkyl) mit m gleich 0 bis 4, oder -(CH₂) CO-O-R⁵ ist, wobei R⁵ Wasserstoff, Kalium oder C₄-C₁₂-Alkyl und n gleich 1 oder 2 ist, oder worin R^4 $\xrightarrow{\text{CH}_2 \to \text{CO-OH} \cdot \text{H}_2 \text{N-(C}_{10}^2 - \text{C}_{16}^2 - \text{Alky1})}$ mit r gleich 1 oder 2, $-P(S) = \frac{1}{10} - \frac{1}{10} + \frac{1}{10}$ worin R a-Naphthyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Pyridyl, Chinolyl oder (CH₂) R ist, wobei s gleich l oder 2 ist und R Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl ist, oder worin $R^4 - (CH_2)_t CO - N(R^8) (R^9)$ ist, wobei t gleich 1 oder 2 ist und R⁸ C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl oder α-Naphthyl ist, und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R⁴ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ C₁-C₁₄-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

 $-R^{11}$ -S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R^{11} -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH₂)_u mit u gleich 0 bis 4, bevorzugt 2, ist.

Insbesondere bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel II, worin R¹, R² und R³ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C₄-C₁₄-Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R¹, R² und R³ Wasserstoff sein darf, und worin R⁴ Phenyl, -CH₂-CH₂-NH₂, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₂-OH, tertiäres C₄-C₁₄-Alkyl, -(CH₂)₂-S-CH(OH)-CH₂-S-(tert.-C₈-C₁₂-Alkyl), -CH₂-COOH -CH₂-CO-O-(i-C₈H₁₇), -CH₂-CO-OH·H₂N-(tert.-C₁₀-C₁₆-Alkyl), -P(S)-{O-(i-C₃H₇)]₂, -P(S)-{O-(i-C₈H₁₇)]₂, a-Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Thiazolyl oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ tertiäres C₄-C₁₄-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

 $-R^{11}$ -S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R^I darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R^{11} -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, o-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH₂)₁ mit u gleich O bis 2 ist.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden neue Stoffe der Formel II, worin R^1 , R^2 und R^3 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C_4 - C_{20} -Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sein darf, und worin R^4 unsubstituiertes oder durch -NH₂ substituiertes Phenyl, unsubstituiertes C_1 - C_9 -Alkyl oder durch Phenyl, -NH₂, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro- C_1 - C_8 -Alkyl oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C_1 - C_1 6-Alkyl ist, das gegebenenfalls durch -O- oder -S- unterbrochen sein kann, oder worin R^4 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - $CH_$

-CH[-CO-OR⁵][-CH₂-CO-OR⁵] bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R⁴ -(CH₂)-C(O)-OH·H₂N-(C₈-C₁₆-Alkyl) oder (CH₂)-C(O)-OH·N(-CH₂-CH₂-OH)₃ mit r gleich 1 oder 2, oder -P(X)-(O-R⁶]₂ darstellt, wobei X =0 oder =S sein kann, und R⁶ C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R⁴ α- oder β-Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, -SO₂-O-(Alkalimetall), -C₆H₄-C(O)-O-(Alkalimetall), 2-Oxo-4-hydroxy-3-penten-3-yl, oder -(CH₂)-R ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und R⁷ Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin R⁴ -(CH₂)-CO-N(R⁸)(R⁹) bedeutet wobei t gleich 1 oder 2 ist und R⁸ C₁-C₁₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl, 3-Hydroxyphenyl oder α-Naphthyl ist und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R⁴ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

$$_{\rm R}^{3}$$
 $_{\rm R}^{11}$ -S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R³ und R³ die oben

angegebene Bedeutung haben und 11 ein Radikal — (CH₂) 20 (CH₂) 20 (CH₂) 2, o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder — (CH₂) u mit u gleich 0 bis 8 ist oder ein Radikal der Formeln

darstellt.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, worin R¹, R² und R³ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C4-C20-Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R¹, R² und R³ Wasserstoff sein darf, und worin R⁴ unsubstituiertes oder durch -NH₂ substituiertes Phenyl, unsubstituiertes C4-C9-Alkyl oder durch Phenyl, -NH2, 2-Oxopyrrolidino, Cyano oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes $C_1-C_{13}-A1ky1$, $-(CH_2)_mS-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-(C_1-C_{16}-A1ky1)$ mit m gleich 0 bis 4, oder $-(CH_2)\frac{m}{n}$ CO-O-R⁵ ist, wobei R⁵ Wasserstoff, Kalium oder C₄-C₁₂-Alkyl und n gleich 1 oder 2 ist, oder worin R⁴ $-(CH_2)^2$ CO-OH•H₂N(C₁₀-C₁₆-Alkyl) mit r gleich 1 oder 2, -P(S)-[O-R⁶]₂, wobei R⁶ C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist, oder worin R⁴ a-Naphthyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, oder -(CH,)-R ist, wobei s gleich 1 oder 2 ist und R Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl ist, oder worin $R^4 - (CH_2) - CO - N(R^8)(R^9)$ ist, wobei t gleich 1 oder 2 ist und R^8 C1-C4-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl oder α -Naphthyl ist und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R^4 -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R^{10} C₁-C₁₄-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

-R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R^{11} -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH₂)_u mit u gleich O bis 4, bevorzugt 2, ist.

-P(S)-[0-(i- ${\rm C_3H_7}$)]2, -P(S)-[0-(iC8H17)]2, α -Naphthy1, Benzthiazoly1, Benzimidazoly1, Thiazoly1 oder -CH2-CH(OH)-CH2-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ tertiares C4-C14-Alky1 ist, oder worin R⁴ einen Rest

gegebene Bedeutung haben und R 11 -(CH $_2$) $_2$ -O-(CH $_2$) $_2$ -O-(CH $_2$) $_2$ -, o-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH $_2$) $_u$ mit u gleich 0 bis 2 ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind die folgenden:

$${}^{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}}$$

$$\mathsf{c-c_{12}H_{25}-s-cH_2-cH-cH_2-s-cH_2-cO-N-cH_2-cH_2-OH}$$

$${}^{\rm n-c}{}_{8}{}^{\rm H}{}_{17}{}^{\rm -s-cH}{}_{2}{}^{\rm -cH-cH}{}_{2}{}^{\rm -s-s-cH}{}_{2}{}^{\rm -cH-cH}{}_{2}{}^{\rm -s-n-c}{}_{8}{}^{\rm H}{}_{17}$$

$$^{\mathrm{n-C_4H_9-S-CH_2-CH-CH_2-S-sec-C_4H_9}}_{\mathrm{OH}}$$

$$\begin{array}{c} \mathtt{sec-}\mathbf{C_4H_9} \mathtt{-S-}\mathtt{CH_2-}\mathtt{CH-}\mathtt{CH_2-}\mathtt{S-t-}\mathtt{C_4H_9} \\ \mathtt{OH} \end{array}$$

Die Herstellung der als Zwischenprodukt für die Verbindungen der Formel I fungierenden Alkyl-thiaglycidyläther geschieht auf folgende Art und Weise:

$$R-SH + C1-CH2-CH2-CH2 \xrightarrow{+NaOH} -NaC1/-H2O$$

$$R-S-CH_2-CH_2-CH_2$$
 (III)

wobei der Substituent R die bereits gegebene Bedeutung hat. Besonders vorteilhaft für diese Umsetzung ist die Verwendung eines Phasentransfer-Katalysators, wie z.B. Tetrabutylaminchlorid. Die Herstellung von Alkyl-thiaglycidylethern ist auch in US 2 965 652, US 2 731 437 und BE 609 375 beschrieben.

Durch Umsetzung von Alkyl-thiaglycidyläthern der Formel III mit Verbindung der Formel IV

$$HS-R^4$$
 (IV)

unter Verwendung von katalytischen Mengen von Nukleophilen, wie z.B. Natriumhydrid oder Triäthylamin, können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, wobei die Substituenten R und R die bereits gegebene Bedeutung haben.

Andere Methoden, die sich zur Herstellung von Verbindungen der Formel I eignen, sind beispielsweise in DE-OS 2 730 414, aufgeführt.

Ein anderer Syntheseweg koppelt die Glycidylthioäthersynthese mit der Additionsreaktion des gleichen Mercaptans:

2 R-SH +
$$H_2C_-$$
CH-CH₂-C1 $\xrightarrow{+ \text{NaOH}-\text{NaC1}}$

wobel ein Teil der unter die Formel I fallenden Verbindungen hergestellt werden kann.

Ein weiterer Syntheseweg führt über die folgende Reaktion

zu α -Hydroxymercaptanderivaten, die mit Chlorverbindungen Cl-R die gewünschten Verbindungen der Formel I liefern, wobei der abgespaltene Chlorwasserstoff durch eine anorganische oder organische Base gebunden wird. Die oxidative Kupplung der α -Hydroxymercaptanderivate führt ebenfalls zu einigen Verbindungen der Formel I mit Disulfidstruktur.

Schliesslich kann auch für einen Teil der Verbindungen der Formel I der folgende Syntheseweg beschritten werden

$$R-S-CH_{2}-CH-CH_{2}-SH+ H_{2}C=CH-R'$$

$$OH$$

$$R-S-CH_{2}-CH-CH_{2}-S-CH_{2}-CH_{2}-R'$$

$$OH$$

wobei $-CH_2-CH_2-R'$ ein spezielles zu R^4 gehöriges Radikal sein kann. Schliesslich kann eine solche α -Hydroxymercaptanverbindung mit einem Glycidyläther umgesetzt werden, wie für ein Beispiel formuliert:

3NSDOCID: <EP__0166896A2_!_>

Die Verbindungen der Formel I sind von leichtflüssiger, viskoser bis wachsartiger Beschaffenheit und überraschend gut in Schmierstoffen löslich. Sie sind als Zusätze zu Schmierstoffen besonders geeignet und führen zu einer Verbesserung der Hochdruck- und Antiverschleiss-Eigenschaften, ebenso ist auch auf ihre antioxidierende und antikorrosive Wirkung hinzuweisen. Ueberraschend ist schliesslich die Herstellung von sogenannten Masterbatches möglich.

Die Verbindungen der Formel I wirken schon in sehr geringen Mengen als Additive in Schmierstoffen. Sie werden den Schmierstoffen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-Z, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-Z, bezogen auf den Schmierstoff, zugesetzt. Die in Frage kommenden Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und z.B. in "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982) beschrieben. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly-α-Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkterniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze und Antiverschleiss-Additive.

Beispiele für phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole

- 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
- 2,6-Di-tert-butylphenol
- 2-tert -buty1-4,6-Dimethylphenol
- 2,6-Di-tert—butyl-4-ethylphenol
- 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol
- 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol
- 2,6-Di-tert-butyl-4-i-butylphenol
- 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol
- $2-(\alpha-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol$
- 2,6-Di-octadecy1-4-methylphenol
- 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol
- 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenyl
- o-tert -Butylphenol

2. Alkylierte Hydrochinone

- 2,6-Di-tert-buty1-4-methoxyphenol
- 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon
- 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon
- 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

- 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)
- 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)
- 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)
- 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)

```
4. Alkyliden-Bisphenole
```

- 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol)
- 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(\alpha-methylcyclohexyl)-phenol]
- 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)
- 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)
- 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)
- 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol)
- 2,2'-Methylen-bis-[6-(a-methylbenzyl)-4-nonylphenol]
- 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]
- 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)
- 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)
- 1,1-Bis-(5-tert-buty1-4-hydroxy-2-methylpheny1)-butan
- 2,6-Di-(3-tert-buty1-5-methy1-2-hydroxybenzy1)-4-methy1pheno1
- 1,1,3-Tris-(5-tert-buty1-4-hydroxy-2-methy1pheny1)-3-n-dodecy1-mercaptobutan

Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]

- Di-(3-tert-buty1-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien
- Di-[2-(3'-tert-buty1-2'-hydroxy-5'-methy1-benzy1)-6-tert-buty1-4-methy1-pheny1]-terephthalat.

5. Benzylverbindungen

- 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-buty1-4-hydroxybenzy1)-2,4,6-trimethy1benzo1
- Di-(3,5-di-tert-buty1-4-hydroxybenzy1)-sulfid
- 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester
- Bis-(4-tert-buty1-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzy1)-dithio1-tere-phthalat
- 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat
- 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat
- 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-dioctadecylester
- 3,5-Di-tert-buty1-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester Calcium-salz.

6. Acylaminophenole

4-Hydroxy-laurinsäureanilid

4-Hydroxy-stearinsäureanilid

2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin

N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsaureoctylester.

7. Ester der β-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol

Diethylenglycol

Octadecano1

Triethylenglycol

1,6-Hexandiol

Pentaerythrit

Neopentylglycol

Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol

Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

8. Ester der β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methano1

Diethylenglycol

Octadecano1

Triethylenglycol

1,6-Hexandiol

Pentaerythrit

Neopentylglycol

Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol

Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

9. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,

wie z.B.

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylen-diamin

N,N-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylen-diamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert-buty1-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N, N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin

N, N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin

N, N'-Bis (1, 4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin

N, N'-Bis (1-ethy1-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin

N, N'-Bis(l-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin

N, N'-Diphenyl-p-phenylendiamin

N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin

N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin

Diphenylamin

4-Isopropoxy-diphenylamin

N-Phenyl-l-naphthylamin

N-Phenyl-2-naphthylamin

octyliertes Diphenylamin

4-n-Butylaminophenol

4-Butyrylamino-phenol

4-Nonanoylamino-phenol

4-Dodecanoylamino-phenol

4-Octadecanoylamino-phenol

Di-(4-methoxy-phenyl)-amin

2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol

2,4'-Diamino-diphenylmethan

4,4'-Diamino-diphenylmethan

N, N, N, N'-Tetramethyl-4, 4'-diamino-diphenylmethan

1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan

1,2-Di-(phenylamino)-propan

(o-Tolyl)-biguanid

Di-{4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl)amin tert-octyliertes N-Phenyl-l-naphthylamino Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen.

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

für Kupfer, z.B.:

Benztriazol, Tetrahydrobenztriazol, 2-Mercaptobenzthiazol 2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propylendiamin, Salze von Salicylaminoguanidin.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:
 N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenylbernsteinsäure-anhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Halbester, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

 I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.
 - II. Heterocyclische Verbindungen z.B.:
 Substituierte Imidazoline und Oxazoline.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:
 Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.
- d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:

 Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z.B.

Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere.

Beispiele für Stockpunktniedriger sind 2.B.: Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermitte Tenside sind z.B.:

Polybutenylbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleissschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Oele, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

Lie erfindungsgemässen Verbindungen dienen als Zusätze für Schmiersysteme, insbesondere Motorenöle. Sie weisen in Schmiersystemen Hochdruck-, Antiverschleiss-, Antioxidans- und Korrosionsinhibitor-Wirkungen auf. Ein besonderer Vorteil dieser Verbindungen ist, dass sie im Gegensatz zu Verbindungen mit vergleichbaren Eigenschaften Phosphor- und Zinn-frei sind; wodurch dann auch die Nachverbrennung der Abgase nicht beeinträchtigt wird. Darüberhinaus enthalten diese Verbindungen keine hydrolytisch bzw. solvolytisch spaltbaren Bindungen und sind daher auch besonders stabil.

Um die Erfindung näher zu erläutern, seien die folgenden Herstellungsbeispiele gegeben, wobei die Beispiele 1 und 2 Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dargestellt durch die Beispiele 3 - 27, sind: Beispiel 1: (vgl. Tabelle 1) tert-Octylglycidylthioether

Zu einer Mischung aus 219 Gewichtsteilen tert-Octylmercaptan
und 135 Gewichtsteilen Epichlorhydrin wird bei 15 bis 20°C unter

Rühren und teilweiser Kühlung (besonders am Anfang der Zugabe) eine
Lösung aus 66 Gewichtsteilen Natriumhydroxid, 300 Gewichtsteilen

Wasser und 8 Gewichtsteilen Tetrabutylammoniumchlorid innerhalb von

70 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 50°C

nachgerührt, die wässerige Phase wird abgetrennt, und die organische Phase wird mit 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen. Schliesslich wird dann die organische Phase im Vakuum destilliert, und man
erhält den tert-Octylglycidylthioether als farblose Flüssigkeit
mit einem Siedepunkt von 74 bis 75°C bei 0,02 Torr und einem Brechungsindex von n

D

= 1,4803; die Ausbeute beträgt 250 Gewichts
teile, was 82 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

Beispiel 3: (vgl. Tabelle 1):

27,1 Gewichtsteile tert-Dodecylglycidylthioether werden zu einer Mischung aus 7,8 Gewichtsteilen 2-Mercaptoethanol und katalytischen Mengen Natriumhydrid bei 50 - 60°C unter Rühren zugetropft (exotherme Reaktion). Nach beendeter Zugabe wird bei der gleichen Temperatur 1 Stunde nachgerührt und die folgende Verbindung als gelbe viskose Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n_{\rm D}^{20}=1,5132$ in einer Ausbeute von 100 % erhalten

Beispiele 2, 4 ~ 27: Analog den in den Beispielen 1 und 3 beschriebenen Verfahren werden weitere Verbindungen hergestellt, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	e Daten	02 D	1,4803	1,4800	1,4800	1,5132	1,5115	1,4958
	Physikalische Daten	Siedepunkt (°C)	74-75 °C/ bei 2,66 Pa	81-82°C/ bei 1,33 Pa	100-102°C/ bei 1,33 Pa			
	Bemerkungen		farblose Flüssigkeir	farblose Flüssigkeit	farblose Flüssigkeit	viskose Flüssigkeit	vískose Flüssígkeit	viskose Flussigkeit
Tabelle 1:	Formel		t-C ₈ H ₁₇ -S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	t-c ₉ H ₁₉ -s-cH ₂ -cH ₂	E-C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ -CH-CH ₂	он 1 c-c ₁₂ H ₂₅ -s-ch ₂ -s-ch ₂ -сн ₂ -он	он он г-с ₁₂ 1 ₂ -s-сн ₂ -s-сн ₂ -s-сн ₂ -он	οH t-c ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S- τ-C ₁₂ H ₂₅
•	Bei-	Nr.		7	m	4	и	9

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei-	Formel	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
Spiel Nr.			Siedepunkt (°C)	р. 20
. 7	OH t-c ₁₂ ^H 25-S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-CH ₂ -CO-O- t-C ₈ H ₁₇	viskose Flüssigkeit		1,4905
8	οн ι ε-c ₁₂ ⁴ 25-S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-CH ₂ -,	viskose Flüssigkeit	,	1,5331
6	OH	viskose Flüssigkeit	·	1,5210
10.	он t-c ₁₂ H ₂₅ -s-cH ₂ -cH-cH ₂ -s-сH ₂ -s- t-c ₁₂ H ₂₅			
11	OH S 	viskose Flüssigkeit		1,5049

(Fortsetzung)	
Tabelle 1	

Bei- spiel-	Forme1	Remortingen	Physikalische Daten	ie Daten
Nr.			Siedepunkt	n 20 D
12	$t^{-C}_{12}^{H}_{25}^{-5-CH}_{2}^{-CH-CH}_{2}^{-5-P}_{-6-i}^{-c}_{8}^{H}_{17}^{)}_{2}$			1,5056
13	C-C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-C	viskose Flüssigkeit		1,5650
14	OH 1 C-C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-CH ₂ -CO-OH•H ₂ N- t-C ₁₃ H ₂₇	viskose Flüssigkeit		1,4982
ສ	t-C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-C t-C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-C oh	viskose Flüssigkeit		1,5590
		-		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei-	Formel	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
spiel Nr.			Siedepunkt (°C)	n _D
16		farblose Flüssiokeit		1,5221
	t-c ₁₂ H ₂₅ -S-cH ₂ -CH-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -O			
			,	
7.1	oH -c ₈ ¹ 27-S-CH ₂ -S- t-c ₈ ¹ 17	farblose Flüssigkeit	133-135°C/ bei 2,66 Pa	1,5010
18	OH 1 t-C ₈ H ₁₇ -S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	viskose Flüssigkeit		1,5112

Tabelle | (Fortsetzung)

Bei-	Formel	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
Nr.			Siedepunkt (°C)	n 20
	НО			
19	t-C ₈ H ₁₇ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-CH ₂	41		
	E-C _B 17-S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-CH ₂	viskose Flüssigkeit		1,5298
	но			
	НО		`	
Ċ	t-c ₈ 1 ₁₇ -s-ch ₂ -ch-ch ₂ -s-c _N	į		
07	L-C,H,S-CH,-CH-CH,-SLH	rarbiose Flüssigkeit		1,5590
	0H			
	HO HO			
21	t-c ₈ H ₁₇ -s-ch-ch ₂ -s-c i ii	viskose Flüssigkeit		1,5908
	но			
22	t-C4H9-S-CH2-CH-CH2-S- t-C4H9	farblose Flüssigkeit	88-92°C/ bei 3,99 Pa	1,4961
			†	

_
60
ã
Ħ
N
**
8
2
Ħ
6
8
_
-1
- 1
0)
71
딞
اة
ल।

Bei-	Rorme 1	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
Nr.			Siedepunkt (°C)	n _D 20
23	он t c-c ₉ н ₁₉ -S-cн ₂ -cн-сн ₂ -S- с-с ₉ н ₁₉	farblose Flüssigkeit	143-147°C/ bei 6,65 Pa	1,4990
. 24	OH	·	168-169°C/ bei 2,66 Pa	1,5392
25	0H t-C ₉ H ₁₉ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S(-)		160-161°C bei 5.32 Pa	1.5477

Bei-	Forme1	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
Nr.			Siedepunkt (°C)	n _D
56	t-C ₉ H ₁₉ S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-			1,5638
27	он он он стабо он стабо он			1,5446
28	(sec-C ₄ H ₉ -S-CH ₂ [}] сн-Он		97-98°C bei 5,32 Pa	1,5000
29	$t^{-}c_{9}^{H_{19}-S-CH_{2}-CH-CH_{2}-S-CH_{2}-CH_{2}-C_{8}^{F_{17}}}$			1,4179
30	t-C ₉ H ₁₉ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-***			1,5467

Tabulle | (Fortsetzung)

Bei-	Formel	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
spiel Nr.			Siedepunkt (°C)	n _D
31	t-c ₉ H ₁₉ -S-CH ₂ -CH-CH ₂ -S-N _{M=}			1,5845
32	с-с ₉ н ₁₉ -s-сн ₂ -сн-сн ₂ -s-			1,5491
33	$^{n-c_{12}}_{12}^{H_25}$ -s-cH $_2^{-cH-cH_2}$ -s-cH $_2^{-cH_2}$ -OH OH	fester Stoff	Schmelz- punkt 46-48°	
34	он t-с ₉ н ₁₉ -s-сн ₂ -сн-сн ₂ -s-сн ₂ -сн ₂ -он			1,5160
35	$^{\text{oH}}_{\text{t-c}_9\text{H}_{19}-\text{s-cH}_2-\text{cH-cH}_2-\text{s-}^{\text{H}}+(\text{o-i-c}_3\text{H}_7)_2}$			1,5122
36	$^{c-c_9}_{t-c_9}$ oh $^{c-c_9}_{t-c_1}$ $^{c-c_1}_{c-c_1}$			1,5224

Tabulle 1 (Fortsetzung)

Bei~	Formel	Bemerkungen	Physikalische Daten	Daten
Nr.			Siedepunkt (°C)	20 n _D
37.	$t-c_{12}^{H_{25}}-s-cH_{2}^{-cH_{2}}-cH_{2}^{-cH_{2}}-cH_{2}^{-cH_{2}}$			1,5143
38	он с-с ₉ н ₁₉ -s-сн ₂ -сн-сн ₂ -s-сн ₂ -сн ₂ -о-п-с ₄ н ₉		153-156°C bei 6.65 Pa	1,4948
39	${\rm t^{-}c_{12}}^{\rm H}_{25}^{\rm -S-cH_{2}^{-}-cH_{2}^{-}-S-cH_{2}^{-}-cO-N}$			1,5170
40	n-с ₈ н ₁₇ -s-сн-сн ₂ -сн-сн ₂ -s-с ₁			1,5830
41	t-c ₉ H ₁₉ -s-cH-cH ₂ -s-cH ₂ -co-NH-*			1,561

Das folgende Anwendungsbeispiel dient der näheren Erläuterung der anwendungstechnisch erhaltenen Ergebnisse.

Answendungsbeispiel 1: Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat (IP 239/73 Extreme pressure and wear lubricant test for oils and greases-four ballmachine) werden folgende Werte bestimmt:

- W.L. = Weld load (Schweisslast). Das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweissen.
- W.S.D. = Wear Scar Diameter in mm: Das ist der mittlere Verschleissdurchmesser bei einer Belastung von 400 N während 10 Minuten.

Als Testflüssigkeit für die Wirksamkeit der Additive wird ein. Basisöl der Viskosität ISO-VH 100 mit niedrigen Aromatengehalt und 0,035% S verwendet.

Tabelle 2

Additiv:	Test mit dem Shell-Vierkugel-Apparat				
Bei- spiel Nr. (vgl. Ta- belle 1)	W.L. (N)		W.S.D. 10 min. (mm)		
	1 % Additiv	2,5 % Additiv	0,25 % Additiv	1,0 % Additiv	
4	2200	2400	0,60	0,50	
5	1800			0,75	
6	2200	2400	0,60	0,50	
7	1800			0,75	
8	2200	2400 ·	0,50	0,50	
9	2200	2200	0,50	0,70	
10	2200	2600	0,70	0,75	
11	2200	2400	0,50	0,50	
12	2200	2400	0,50	0,50	
13	2000	2200	0,50	0,50	
16	2000	2200	0,55	0,60	
17	2000	2400	0,50	0,55	
19	2200	2400	0,60	0,65	
20	2400	2800	0,55	0,65	
21	2350	2700			
22	2000	2200	0,50	0,55	
23	2000	2050			
				·	
		1			

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel I

R³ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl sind und zusammen nicht mehr als 22 C-Atome besitzen und R² und R³ ausserdem Wasserstoff sind, oder worin R C_5 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Benzyl, Furyl, Thienyl, Morpholinyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Imidazolinyl, Thiazolinyl, Oxazolinyl, Benzimidazolinyl, Benzthiazolinyl, Benzoxazolinyl ist, und worin R4 unsubstituiertes oder durch -NH2 substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, -NH2, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro-C1-C8-Alkyl oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₆-Alky1, das gegebenenfalls durch -O- oder -S- unterbrochen sein kann, oder C₅-C₆-Cycloalkyl ist oder R⁴ -(CH₂)-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S- $(C_1-C_{16}-Alkyl)$ mit m gleich 0 bis 6 ist, oder \mathbb{R}^4 $-(CH_2)$ $C(0)-O-\mathbb{R}^5$ ist, wobei n gleich 1 oder 2 und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl oder Alkali-metall ist, oder worin R⁴ -CH[-CO-OR⁵][-CH₂-CO-OR⁵] bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R⁴ -(CH₂)-C(O)-OH-H₂N- $(C_8-C_{16}-Alky1)$ oder $-(CH_2)$ $-(CO)-OH-N(CH_2-CH_2-OH)_3$ mit r gleich 1 oder 2 oder -P(X)-{O-R⁶} darstellt, wobei X = O oder S sein kann, und R⁶ C_1 - C_{16} -Alkyl, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R^4 α - oder β -Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, $-SO_2$ -O-(Alkalimetall), $-C_6H_4$ -C(0)-O-(Alkalimetall), 2-0xo-4-hydroxy-3-penten-3-yl oder + CH₂)-R⁷ ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und R Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin $R^4 - (CH_2)_+ CO - N(R^8)(R^9)$ bedeutet, worin t gleich

l oder 2 ist und R^8 $C_1^{-1}C_{16}^{-1}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl, 3-Hydroxyphenyl oder α -Naphthyl und R^9 Wasserstoff oder R^8 ist, oder worin R^4 -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R^{10} Wasserstoff oder $C_1^{-1}C_{16}^{-1}$ -Alkyl ist, oder worin R^4 einen Rest - R^{11} -S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R darstellt, wobei R die oben gegebene Bedeutung hat und R^{11} ein Radikal - $(CH_2)_{20}^{-1}$ - $(CH_2)_{$

darstellt.

2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel II

$$R^{1}$$
 R^{1}
 C^{1}
 C^{1}
 C^{2}
 C^{1}
 C^{2}
 C^{1}
 C^{2}
 C^{2

worin R^1 , R^2 und R^3 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C_4-C_{20} -Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sein darf, und worin R^4 unsubstituiertes oder durch $-NH_2$ substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, $-NH_2$, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro- C_1-C_8 -Alkyl, oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C_1-C_{16} -Alkyl, das gegebenenfalls durch -0- oder

-S- unterbrochen sein kann, oder C₅-C₆-Cycloalkyl ist oder R⁴ $-(CH_2)$ S- CH_2 -CH(OH)- CH_2 -S- $(C_1$ - C_{16} -Alkyl) mit m gleich O bis 6, oder $-(CH_2)$ -C(0)-O-R⁵ ist, wobei n gleich 1 oder 2 und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl oder Alkalimetall ist, oder worin R⁴ -CH[-CO-OR⁵][-CH₂-CO-OR⁵] bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R⁴ -(CH₂)-C(O)-OH·H₂N- $(C_8-C_{16}-Alky1)$ oder (CH_2) $(CO)-OH\cdot N(CH_2-CH_2-OH)_3$ mit r gleich 1 oder 2, oder -P(X)-{0-R⁶]₂ darstellt, wobei X = 0 oder =S sein kann und R⁶ C_1 - C_{16} -Alkyl, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R^4 α - oder β -Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, -SO,-O-(Alkalimetall), -C₂H₄-C(0)-O-(Alkalimetall), 2-0xo-4-hydroxy-3-penten-3-y1, -(CH₂)_sR⁷ ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und R⁷ Benzoxazoly1, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin $R^4 - (CH_2)_t CO - N(R^8)(R^9)$ bedeutet, wobei t gleich 1 oder 2 ist und R⁸ C₁-C₁₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl, 3-Hydroxyphenyl oder a-Napthyl und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R⁴ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen R³
Rest -R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die

oben gegebene Bedeutung haben und R¹¹ein Radikal $-(CH_2)_{20}$ $-(CH_2)_{20}$ $-(CH_2)_{20}$, o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder $-(CH_2)_{u}$ mit u gleich 0 bis 8, bevorzugt 2, ist oder ein Radikal der Formeln

darstellt.

3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 2, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel II, worin R¹, R² und R³ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C₄-C₂₀-Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R¹, R² und R³ Wasserstoff sein darf, und worin R⁴ unsubstituiertes oder durch -NH2 substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, -NH2, 2-Oxopyrrolidino, Cyano oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C1-C13-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O- oder -Sunterbrochen sein kann, ist oder worin R⁴ -(CH₂)mS-CH₂-CH(OH)-CH₂-S- (C_1-C_{16}) -Alkyl) mit m gleich 0 bis 4, oder $-(CH_2)$ CO-O-R⁵ ist, wobei R⁵ Wasserstoff, Kalium oder C₄-C₁₂-Alkyl und n gleich 1 oder 2 ist, oder worin R^4 -(CH₂)-CO-OH·H₂N-(C₁₀-C₁₆-Alky1) mit r gleich 1 oder 2, -P(S)-[O-R⁶]₂ darstellt, und R^6 C₁-C₈-Alky1 oder Phenyl ist, oder worin R⁴ α-Naphthyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Pyridyl, Chinolyl oder -(CH₂)-R⁷ ist, wobei s gleich 1 oder 2 ist und R Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl ist, oder worin $R^4 - (CH_2) + CO - N(R^8)(R^9)$ ist, wobei t gleich 1 oder 2 ist und R⁸ C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl oder a-Naphthyl ist, und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R⁴ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ C₁-C₁₄-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

-R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R^{11} -(CH_2)₂-O-(CH_2)₂-O-(CH_2)₂-, o- oder m-Phenylen, Thiadiazo1-2,5-ylen oder -(CH_2)_u mit u gleich O bis 4, bevorzugt 2, ist.

4. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 3, enthalten ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung

Insbesondere bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und wenigstens eine Verbindung der Formel II, worin \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, \mathbb{C} - \mathbb{C}_{14} -Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 Wasserstoff sein darf, und worin \mathbb{R}^4 Phenyl, - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{13} - \mathbb{C}_{14} - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{13} - \mathbb{C}_{14} - \mathbb{C}_{12} - \mathbb{C}_{14}

 $-R^{11}-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-C-R^1$ darstellt, wobei R^1 , R^2 und R^3 die oben

gegebene Bedeutung haben und R^{11} -(CH₂)₂-0-(CH₂)₂-0-(CH₂)₂-, o-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH₂)_u mit u gleich 0 bis 2 ist.

5. Verbindungen der Formel II nach Anspruch 2, worin R^1 , R^2 und R^3 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C_4 - C_{20} -Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sein darf, und worin R^4 unsubstituiertes oder durch -NH₂ substituiertes Phenyl, unsubstituiertes C_1 - C_9 -Alkyl oder durch Phenyl, -NH₂, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro- C_1 - C_8 -Alkyl oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes C_1 - C_1 -Alkyl ist, das gegebenenfalls durch -O- oder -S- unterbrochen sein kann, oder worin R^4 - C_1 - C_2 - C_1 - C_1 -CH(OH)-CH₂-S- C_1 -Alkyl) mit m gleich O bis 6, oder C_1 - C_1 -Alkyl oder Alkalimetall ist, oder worin R^4 -Vasserstoff, C_1 - C_1 -Alkyl oder Alkalimetall ist, oder worin R^4

-CH[-CO-OR⁵][-CH₂-CO-OR⁵] bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin R⁴ -(CH₂)-C(O)-OH·H₂N-(C₈-C₁₆-Alkyl) oder (CH₂)-C(O)-OH·N(-CH₂-CH₂-OH)₃ mit r gleich 1 oder 2, oder -P(X)-(O-R⁶]₂ darstellt, wobei X =0 oder =S sein kann, und R⁶ C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R⁴ α- oder β-Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, -SO₂-O-(Alkalimetall), -C₆H₄-C(O)-O-(Alkalimetall), 2-Oxo-4-hydroxy-3-penten-3-yl, oder -(CH₂)-R ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und R⁷ Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin R⁴ -(CH₂)-CO-N(R⁸)(R⁹) bedeutet wobei t gleich 1 oder 2 ist und R⁸ C₁-C₁₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl, 3-Hydroxyphenyl oder α-Naphthyl ist und R⁹ Wasserstoff oder R⁸ ist, oder worin R⁴ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

R³
-R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R¹¹ein Radikal $-(CH_2)\frac{1}{2}O-(CH_2)\frac{1}{2}O-(CH_2)\frac{1}{2}$ o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder $-(CH_2)\frac{1}{u}$ mit u gleich O bis 8 ist oder ein Radikal der Formeln

darstellt.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 5, worin in Formel II R¹, R² und R³ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C4-C20-Alkyl sind, wobei keiner dieser Substituenten R¹, R² und R³ Wasserstoff sein darf, und worin R⁴ unsubstituiertes oder durch -NH₂ substituiertes Phenyl, unsubstituiertes C4-C9-Alkyl oder durch Phenyl, -NH2, 2-Oxopyrrolidino, Cyano oder eine oder zwei OH-Gruppen substituiertes c_1-c_{13} -Alkyl, $-(cH_2)_m$ s- cH_2 -cH(OH)- cH_2 -S- $(c_1-c_{16}$ -Alkyl) mit m gleich 0 bis 4, oder -(CH₂) CO-O-R⁵ ist, wobei R⁵ Wasserstoff, Kalium oder C₄-C₁₂-Alkyl und n gleich 1 oder 2 ist, oder worin R⁴ $\frac{-(CH_2)^2}{r}CO-OH \cdot H_2N(C_{10}-C_{16}-Alkyl) \text{ mit r gleich 1 oder 2, -P(S)--[O-R^6]}_2,$ wobei R⁶ C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist, oder worin R⁴ α -Naphthyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, oder -(CH,)-R ist, wobei s gleich 1 oder 2 ist und R⁷ Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl ist, oder worin $R^4 - (CH_2)_t CO - N(R^8)(R^9)$ ist, wobei t gleich 1 oder 2 ist und R^8 C1-C4-Alkyl, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, Phenyl oder a-Naphthyl ist und R Wasserstoff oder R ist, oder worin R⁴ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ C₁-C₁₄-Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

-R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R^{11} -(CH₂)₂-0-(CH₂)₂-0-(CH₂)₂-, o- oder m-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH₂)_u mit u gleich 0 bis 4, bevorzugt 2, ist.

-P(S)- $\{0-(i-C_3H_7)\}_2$, -P(S)- $\{0-(iC_8H_{17})\}_2$, α -Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Thiazolyl oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R¹⁰ ist, wobei R¹⁰ tertiares C_4 - C_{14} -Alkyl ist, oder worin R⁴ einen Rest

-R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-C-R¹ darstellt, wobei R¹, R² und R³ die oben

gegebene Bedeutung haben und R¹¹ -(CH₂)₂-0-(CH₂)₂-0-(CH₂)₂-, o-Phenylen, Thiadiazol-2,5-ylen oder -(CH₂)_u mit u gleich 0 bis 2 ist.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Additive in Schmierstoffen.

FO 7.3/SEN/gs*



11) Veröffentlichungsnummer:

0 166 696

A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85810292.4

(2) Anmeldetag: 24.06.85

(5) Int. Ct.4: C 10 M 135/20

C 07 C 149/18, C 07 C 149/20 C 07 C 149/267, C 07 C 149/26 C 07 C 149/42, C 07 C 149/23 C 07 D 303/34, C 07 D 293/10 C 07 D 293/04, C 07 C 149/273

- 30 Prioritāt: 29.06.84 CH 3148/84 14.05.85 CH 2047/85
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.01.86 Patentblatt 86/1
- Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 14.05.86
- Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB IT

- 71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG Klybeckstrasse 141 CH-4002 Basel(CH)
- (7) Erfinder: Wirth, Hermann O., Dr. Lessingstrasse 24 D-6140 Bensheim 3(DE)
- (2) Erfinder: Friedrich, Hans-Helmut Am Rauhenstein 8 D-6147 Lautertal 2(DE)

(54) Zusätze für Schmierstoffe.

3 Zusammensetzungen, entheltend Verbindungen der Formel I

worin

R ein Radikal der Form

Sein kann, wob

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl sind und zusammen nicht mehr als 22 C-Atome besitzen und R² und R³ ausserdem Wasserstoff sind, oder worin R C₀-C₀-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch.C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Benzyl, Furyl, Thienyl, Morpholinyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Imidazolyl, Thiazoli-

nyl, Oxazolinyl, Benzimidazolinyl, Benzthiazolinyl, Benzoxazolinyl ist, und worin R4 'unsubstituiertes der durch -NH2 substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch Phenyl, -NH₂, 2-Oxopyrrolidino, Cyano, Perfluoro-C₁-C₈-Alkyl oder eine oder zei OH-Gruppen substituiertes C1-C16-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O- oder -S- unterbrochen sein kann, oder Cs-Cs-Cycloalkyl ist oder R4 + CH_2 - $\frac{1}{2}$ - CH_2 - CH_3 gleich 0 bis 6 ist, oder $R^4 + CH_2 + C(O) - O - R^5$ ist, wobei n gleich 1 oder 2 und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder Alkalimetall ist, oder worin R4-CH[-CO-OR5][-CH2 -CO-OR⁵) bedeutet, wobei R⁵ die oben gegebene Bedeutung aufweist, oder worin \mathbb{R}^4 (\mathbb{C}_{12} -,-)C(O)-OH·H₂N-(C₈-C₁₈-Alkyl) oder (\mathbb{C}_{12} -,C(O)-OH·N-(CH₂ -CH₂-OH)₃ mit r gleich 1 oder 2 oder - P(X)-{O-R⁶}₂ darstellt, wobei X □ O oder S sein kann, und R⁶ C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl oder Tolyl ist, oder worin R⁴ α- oder β-Naphthyl, Benzthiazolyl, Benzimidezolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Thiazolinyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Imidazolyl, Imidazolinyl, Oxazolinyl, -SO₂-O-(Alkalimetall), -C₆H₄-C(O)-O-(Alkalimetall), 2-Oxo-4-hydroxy-3-penten-3-yl oder (CH₂+-R⁷ ist, wobei s gleich 1 bis 4 ist und R⁷ Benzoxazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Thiazolinyl, Imidazolinyl oder Oxazolinyl darstellt, oder worin R⁴ +CH₂+,-CO-N(R⁶NR⁶) bedeutet, worin 1 gleich 1 oder 2 ist und R⁶ C₁-C₁₅-Aliyit, des gegebenentalis durch -OH substituiert sein tunn, Phenryt, 3-Hydroxyphenyt oder a-Naphthyl und R⁶ Wesserstoff oder R¹st, oder worin R⁶ -CH₂-CH(OH)-CH₂-S-R⁶ ist, websit R¹⁰ Wesserstoff oder C₁-C₁₆-Aixyl ist, oder worin R⁶ einen Rest -R¹¹-S-CH₂-CH(OH)-LH₂-S-R derstofft, websit Ridle oben gegebene Bedeutung hat und R¹¹ ein Redflich +CH₂+y-O-(CH₂+y-O-CH₂+y

darstellt, finden Verwendung als Additive in Schmierstoffen bzw. Schmiersystemen. Ausserdem werden einige neue Verbindungen, die unter die allgemeine Fermal I fallen, bezeitprucht.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0166696

85 81 0292 EP

	EINSCHLÄ(
Kalegone	Kennzeichnung des Dokume der maß	Settiff: Anapruch	KLASSIFIKATION DER AMMELDUNG (Int. C. 4)	
A	EP-A-O 001 217	(CIBA-GEIGY)		C 10 M 135/20 C 07 C 149/18 C 07 C 149/20 C 07 C 149/26
A,D	US-A-4 246 127 al.)	(MICHAELIS et		C 07 C 149/26 C 07 C 149/42 C 07 C 149/23 C 07 D 303/34 C 07 D 293/10
A,D	DE-A-2 730 414	(CIBA-GEIGY)		C 07 D 293/04 C 07 C 149/27 C 07 D 213/70
A,P	BULLETIN OF THE SCIENCES OF THE OF CHEMICAL SCIENT. 6, Teil 2, J 1274-1282, Plenu Corporation, New DERZHINSKII et a	USSR, DIVISION NCE, Band 33, uni 1984, Seiten m Publishing York, US; A.R.		C 07 D 215/36 C 07 D 207/27 C 07 F 9/16
	sulfur-containing compounds. Communication 6. Synthesis and			RECHERCHIERTE SACHGESIETE (In: CI 4)
	reactions of 2,3-epoxy(epithi sulfides, sulfox sulfones", & 12V NAUK SSSR, SERIY Band 33, Nr. 6, Seiten 1384-1392	ides, and ESTIYA AKADEMII A KHIMICHESKAYA, Juni 1984,		C 07 C 149/00
	y verliegende Rosherehenberielli wu	de tu pile Opjentangaruske articili	-	
	Ben haag	Assentinheerings on Baggiorate		EYT "J.J.A.

- Elieres Patentdekument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedetum vereffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument ' L : aus andem Grunden angeführtes Dokument